

軟 X 線波長による低エネルギー微細レーザープロセッシング 機構の探究

近畿大学 生物理工学部 医用工学科

講師 三上 勝大

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021230-C2)

キーワード：軟 X 線レーザー，微細加工，誘電体

1. 研究の目的と背景

一般的に石英ガラスやサファイアといった透明誘電体材料は難加工材料として認識され、高効率かつ高品質なレーザープロセッシング技術について研究開発が進められている。この、難加工の主要因は数 eV 以上となる幅広いバンドギャップによるものであり、レーザー光の吸収率の低さを招いている。

透明体誘電体材料の高品質レーザー加工へのアプローチは、加工レーザーの短パルス化や、短波長化が挙げられる。両アプローチ共に、幅広いバンドギャップによる低い光吸収率を改善することにつながっている。短パルス化は非線形光学現象である多光子吸収を促進させ、短波長化は高フォトンエネルギーにより含有している微量な不純物や構造欠陥に起因する中間準位の光電離を促進させる。

近年、このフェムト秒パルスによる非熱的な加工と、軟 X 線の短波長を組み合わせた加工技術の研究が行われている。Dinh らは、これまで Si 材料の加工にフォーカスし、92 eV と 120 eV の減衰長の違いが加工結果に影響をおよぼすことを明らかにし、120 eV の軟 X 線レーザー光により微細な加工が達成できることを報告している¹⁾。ここで減衰長は短いほどエネルギーが表層に蓄積し、微細な加工が実現すると説明され、電子及び熱の拡散について考慮すべきと言及されている。一方、シリコンの酸化物である二酸化ケイ素について、我々はレーザー加工縁に顕著なリム構造を有しない加工痕を報告し、その低いレーザー加工閾値をエネルギー準位に基づき説明している²⁾。また、渋谷らは透明誘電体材料である石英ガラスの熱影響が極めて少ない Deep-drilling が達成されることを報告している³⁾。これらのシリコンおよびその酸化物である石英ガラス材料は特にエレクトロニクスにおいて重要な材料であり、それらの微細加工は例えば半導体製造プロセスにおいてキーププロセスとなる。エレクトロニクスにおいて、高い誘電率および熱伝導率を有するサファイアもまた重要な材料として挙げられる。しかし、サファイアに対する軟 X 線加工については十分に究明されていない。

本研究では、酸化物結晶であるサファイア結晶に対して、軟 X 線波長の自由電子フェムト秒レーザーを用いた加工を行った。その中で、その加工特性を明らかにするとともに、世界に先駆けてサファイア結晶のサブナノ級の微細加工パターンニングを達成したのであわせて報告する。

2. 実験方法

2・1 実験装置

フェムト秒軟 X 線自由電子レーザー (Soft X-ray Free Electron Laser、以下、SXFEL) 照射実験は、Spring-8 Angstrom Compact FEL (SACLA) 施設の BL1 の軟 X 線ビームラインで行った。SXFEL パルスは、120 eV (波長 10.3 nm) の光子エネルギーと約 30 fs であった⁴⁾。SXFEL は、Kirkpatrick-Baez ミラー集光システムと楕円ミラーからなる二段階集光システムを用いて試料表面に集光した⁵⁾。半値全幅で定義された焦点スポットサイズは、ナイフエッジスキュン法によって、水平 0.5 μm 、垂直 0.5 μm 、焦点面積 0.25 μm^2 と評価してフルエンスの算出に用いた。試料表面への照射エネルギーは、ガス強度モニターで測定された値から推定し、試料表面への照射フルエンスの制御に厚さの異なるジルコニウム (Zr) およびシリコン (Si) フィルタを使用した。このフィルタの透過率校正は、事前に高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー (PF) で実施した。

2・2 実験試料

本研究では、試料として金属アルミニウムとアルミの酸化物であるサファイア結晶を用いた。アルミニウムは、サファイア結晶基板上に蒸着した薄膜である。サファイア結晶は、C 面でカットされ、表面粗さ RMS は 0.15 nm で、サイズは 10x10 mm で厚さは 0.5 mm である。

2・3 評価内容

レーザー加工の特性を知る上で、レーザー照射深さの照射フルエンス依存性を評価し、2 温度モデルによる解析で得られる⁶⁾。実行吸収長はあらゆるレーザーアブレーション加工において極めて重要であり、学理を追究するモデルにおいて、一つの指標になりえる。サファイアにシングルショットもしくは 10 ショットを照射し、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope、以下、AFM) 観察により加工深さの評価を行った。入射フルエンスは、マルチショットで計測された場合は、ショット回数で除することで 1 パルスあたりに換算した。また、ここでフィッティングは $L = \alpha_{\text{eff}}^{-1} \ln(F/F_{\text{th}})$ により実施した。ここで L は加工深さ、 α_{eff}^{-1} は実効吸収長、 F は入射フルエンス、 F_{th} は加工閾値フルエンスである。加工閾値付近で得られるフィッ

ティングと縦軸で示す加工深さが 0 となる点を加工閾値と定義した。加えて、サファイアの特性を活かした加工を実証すべく、集光光学系の収差を利用したパターン描画を試みた。軟 X 線レーザーパルスをデフォーカスし、自動ステージを等速移動させながら照射することで、照射プロフィール内のレーザ強度分布の勾配をなだらかにしたパターンニングを試みた。

3. 実験結果

図 1 にサファイア結晶に対するアブレーション（加工）深さの照射フルエンス依存性を示す⁷⁾。フィッティング結果から導出された加工閾値は、 162 mJ/cm^2 であった。実効侵入長 α^{-1}_{eff} の導出結果として、 120 eV の SXFEL に対する侵入長の文献値は、サファイアで 30.2 nm である⁸⁾。サファイアでは、アブレーション閾値付近の低照射フルエンス領域と $5,000 \text{ mJ/cm}^2$ を超える高照射フルエンス領域で 2 本の直線に分けることができ、それぞれの実効侵入長は $\alpha^{-1}_{\text{eff}} = 9.62 \text{ nm}$ ($< 5,000 \text{ mJ/cm}^2$) と $\alpha^{-1}_{\text{eff}} = 33.0 \text{ nm}$ ($> 5,000 \text{ mJ/cm}^2$) であった。アブレーション閾値付近においては、文献値より約 $1/3$ 短い値である。この結果は、サファイアでは、アブレーション閾値付近のフルエンスを活用することで、侵入長よりも浅い表面加工が可能であることを示している。10 ショットすべての 1 パルスあたりの平均加工深さは、低フルエンス領域での単一ショットの深さとほぼ重なり、低フルエンス領域のフィッティングに近いものであった。10 ショットにおける実効吸収長と加工閾値は、それぞれ 9.8 nm と 308 mJ/cm^2 であった。フェムト秒レーザーアブレーションの研究では、複数のレーザーパルス照射によって加工閾値の低下⁹⁾や加工表面形状の影響¹⁰⁾が報告されている。この点については、今後、より詳細に検討する必要がある。

図 2 にサファイア表面のレーザ加工痕の AFM 観察結果を示す⁷⁾。図 2 (a) の AFM 観察像に示すようにレーザ照射径より広範囲な熱変性領域は観察されず、図 2 (b) の断面

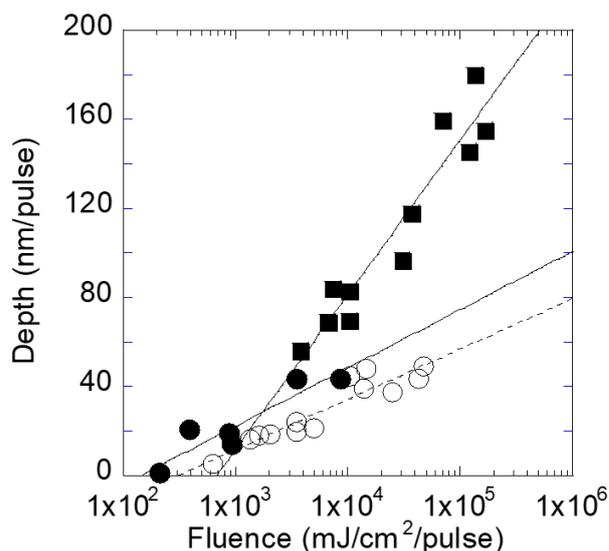


図 1 サファイア結晶の SXFEL による加工深さのフルエンス依存性 (●・■ : 1shot 計測、○ : 10shot 計測)⁷⁾

プロフィールに示すように、加工閾値が 230 倍の十分に高いフルエンスであってもリムなどの熱影響が少ない形状が得られている。この熱的影響のない加工は、先行研究で報告されている SiO_2 の加工特性と同じであった^{2,3)}。この結果は、サファイアにおいても熱的影響のない表面加工の実現を期待させるものである。

このように示されたサファイア結晶の表面加工特性について、我々は、微細な加工可能性を実証すべく、ナノサイズ集光光学系の収差を利用したパターン描画を試みた。図 3 に結果を示す⁷⁾。軟 X 線レーザーパルスをデフォーカスすることで図 3 (a) に示す線状のパターン形成に成功した。図 3 (b) に図 3 (a) 内の点線で示す箇所断面深さプロフィールを示す。加工痕の深さは僅か 0.5 nm 程度であった。サファイアの格子定数が $a = 0.477 \text{ nm}$ (4.77 \AA) $c = 1.304 \text{ nm}$ (13.04 \AA) であることから、わずかに数原子のパターンニングである。この数原子層分の加工は、通常アブレーションとは異なっており、表面の皮をむくような

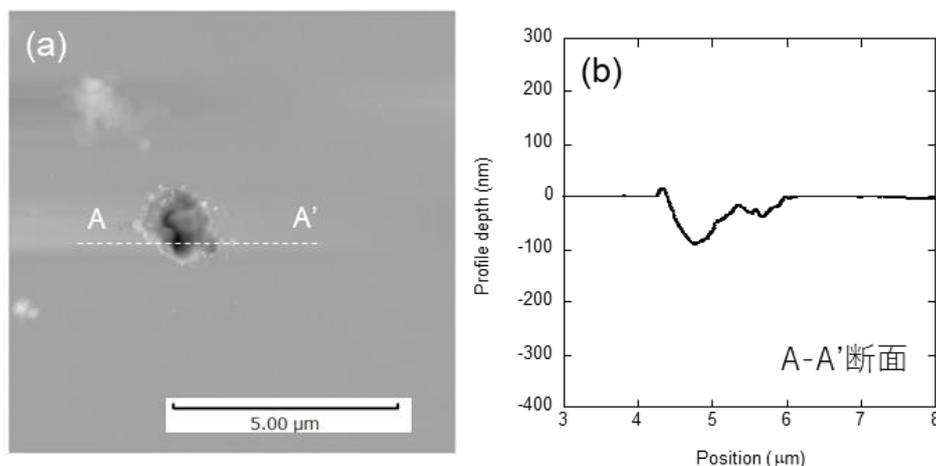


図 2 レーザ加工痕 ($37, 200 \text{ mJ/cm}^2$ 照射) (a) AFM 観察像 (b) 断面プロフィール⁷⁾

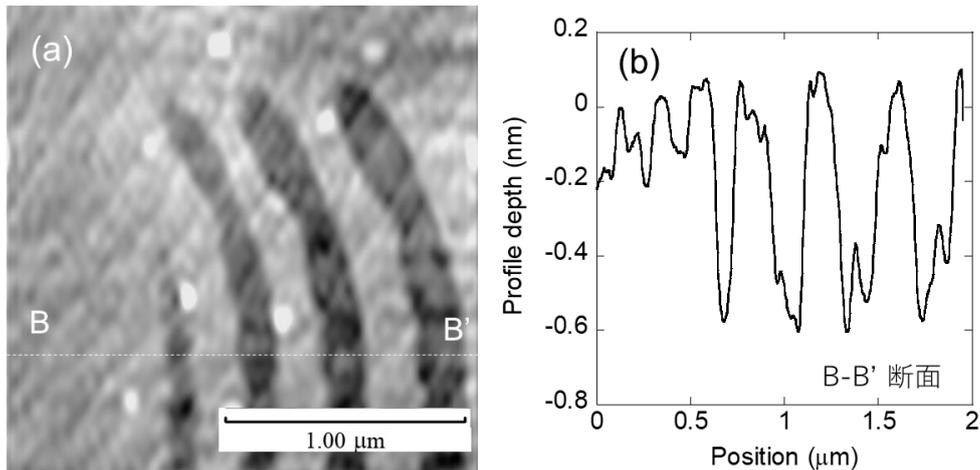


図3 レーザ加工痕 (37, 200 mJ/cm² 照射) (a) AFM 観察像 (b) 断面プロファイル⁷⁾

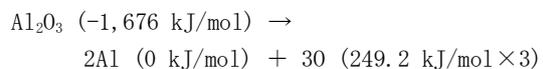
Peeling と言うべき現象である。この時の照射フルエンスは縦長にフォーカスしたスポット径を正確に測定することは難しいが、約 170 mJ/cm² であり、アブレーション閾値程度であると推定している。我々は SXFEL による利点を活かすことで、低フルエンスによる極めて高精細な線画の形成に成功した。

4. 考察

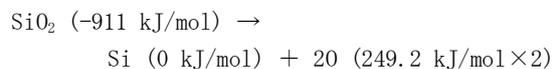
アブレーション閾値や実効侵入長の導出結果、特にサファイア結晶で示されたアブレーション加工閾値付近での実効侵入長よりも浅い加工の可能性については、軟 X 線レーザーのアブレーションの応用となるレーザー加工の特性を知る上で特に重要で有用な情報である。アブレーション閾値近傍の低照射フルエンスでは、内部応力の増加が駆動力となって表面層が喪失するスパレーションの発生が予想されている¹¹⁾。スパレーションによる表面層除去は、軟 X 線の侵入長程度の深さまで影響されることが示されている¹²⁾。そのため、今回得られた、数原子層分の深さもつ極めて浅い加工構造は、スパレーションとは異なるプロセスを検討する必要がある。

サファイアは初期状態では自由電子を持たないことから、金属アルミのような初期から自由電子をもつ材料とは異なる加工プロセスを検討する必要がある。サファイアのエネルギー準位の理論計算から報告されている内殻励起の吸収ラインは最低 79.3 eV であり、Al 2p 軌道に由来するものである¹³⁾。金属アルミで自由電子の逆制動放射に必要となる 11.6 eV と比較すると、光電離に必要な光子エネルギーは約 7 倍も多く、約 0.1 J/cm² の低加工閾値を説明するには不十分である。レーザー照射材料のイオン化は内殻準位からの伝導帯に電子遷移する光電離だけでなく、結合エネルギーに相当するエネルギーを投入することで、直接的に化学結合を切断することも想定することが必要となる。結合エネルギーを推定するために、標準状態を

仮定すると、標準生成エンタルピーを用いて次の通りに示すことができる。



従って、サファイアの結合エネルギーは 2423.6 kJ/mol と求められ、アボガドロ数により 25.1 eV と換算することができる。この値は、金属アルミの逆制動放射に必要な 11.6 eV の約 2.2 倍であり、光電離より生じやすいことが推測される。一方で、我々が報告している誘電体材料である SiO₂ では Peeling 加工は認められていない⁷⁾ ことから、誘電体材料の全てで Peeling 加工が達成されるわけではない。SiO₂ において、サファイアと同様に結合エネルギーを推定すると、標準生成エンタルピーにより次の通りに示すことができる。



従って、シリコンの結合エネルギーは 1160.2 kJ/mol と求められ、標準状態を仮定するとアボガドロ数より 12.0 eV と換算される。SiO₂ の内殻軌道における光電離に必要なエネルギーは 13.6 eV¹⁴⁾ であり、結合エネルギーと同等である。そのため、化学結合切断だけでなく、光電離も同時に生じてしまい、最表面の化学結合切断のみにより生じる Peeling 加工が顕在化しにくい状況であると推測される。

Peeling 加工を実現する材料の条件として、内殻軌道の光電離エネルギーと比較して十分に結合エネルギーが弱いことが考えられる。この仮定を検証していくことで、今後、他の材料においてもサファイアと同様に Peeling 加工の実現性を議論する鍵になると考えられる。

5. まとめ

本研究では、サファイア結晶を用いて、SXFEL を用いた軟 X 線レーザ加工の特性を明らかにし、サファイアにおいて表層原子数層の剝離を実現する Peeling を実証した。この Peeling 加工について、化学結合エネルギーに基づく表層分子の化学結合切断モデルにより考察を行った。化学結合エネルギーを考慮することで、Peeling 現象が生じる、または生じない誘電体材料を区別できる可能性を示した。今後、この現象を追究するために、他の材料における化学結合に対して Peeling 加工の実現有無を追加検証していく必要がある。

本研究成果は、所望のサブナノ構造形成による描画手法を確立させる Peeling 加工のマイルストーンとなり得る。

謝 辞

本研究は、(国研)量子科学技術研究開発機構 石野雅彦 プロジェクトリーダー、錦野将元 上席研究員、ゲン タンフン主任研究員の多大な協力のもと実施されました。

本研究は、公益財団法人 天田財団の奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021230-C2 の支援により実施した研究であり、同財団に心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) T.-H. Dinh, N. Medvedev, M. Ishino, T. Kitamura, N. Hasegawa, T. Otobe, T. Higashiguchi, K. Sakaue, M. Washio, T. Hatano, A. Kon, Y. Kubota, Y. Inubushi, S. Owada, T. Shibuya, B. Ziaja and M. Nishikino, *Commun. Phys.* 2 150 (2019).
- 2) K. Mikami, M. Ishino, T.-H. Dinh, S. Motokoshi, N. Hasegawa, A. Kon, Y. Inubushi, S. Owada, H. Kinoshita, M. Nishikino, *Opt. Lett.* 45 2435-2438 (2020).
- 3) T. Shibuya, T. Takahashi, K. Sakaue, T.-H. Dinh, H. Hara, T. Higashiguchi, M. Ishino, Y. Koshiba, M. Nishikino, H. Ogawa, M. Tanaka, M. Washio, Y. Kobayashi, and R. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, 113 171902 (2018).
- 4) S. Owada, M. Fushitani, A. Matsuda, H. Fujise, Y. Sasaki, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, and M. Yabashi, *Journal of Synchrotron Radiation* 27, 1362-1365 (2020).
- 5) H. Motoyama, S. Owada, G. Yamaguchi, T. Kume, S. Egawa, K. Tono, Y. Inubushi, T. Koyama, M. Yabashi, H. Ohashi, and H. Miura, *J. Synchrotron Rad.* 26 1406-1411 (2019).
- 6) S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 2716-2722 (1997).
- 7) K. Mikami, M. Ishino, H. Motoyama, T.-H. Dinh, S. Yokomae, G. Yamaguchi, S. Egawa, K. Sakaue, H. Mimura, T. Higashiguchi, Y. Kubota, S. Owada, A. Iwasaki, Y. Inubushi, and M. Nishikino, *Opt. Lett.*, 48 5041-5044 (2023).
- 8) B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54, 181-342 (1993).
- 9) Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, *J. Opt. Soc. Am. B* 5, 648 (1988).
- 10) S. Tani, Y. Kobayashi, *Sci. Rep.* 12, 5837 (2022).
- 11) D. Perez and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* 67, 184102 (2003).
- 12) N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovsky, A. Y. Faenov, V. A. Khokhlov, V. V. Shepelev, I. Y. Skobelev, Y. Kato, M. Tanaka, T. A. Pikuz, M. Kishimoto, M. Ishino, M. Nishikino, Y. Fukuda, S. V. Bulanov, T. Kawachi, Y. V. Petrov, S. I. Anisimov, V. E. Fortov, *Appl. Phys. A* 101 87-96 (2010).
- 13) T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, and V. V. Kaichev, *European Physical Journal Applied Physics* 52, 30501 (2010).
- 14) J. A. Tossell, D. J. Vaghan, and k. H. Johnson. *Chem. Phys. Lett.* 20, 329 (1973).